

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-162467

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月18日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

H 0 1 G 9/058

4/02

D

H 0 1 M 4/02

10/40

Z

10/40

H 0 1 G 9/00

3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平10-243182

(22) 出願日

平成10年(1998) 8月28日

(31) 優先権主張番号

特願平9-261577

(32) 優先日

平 9 (1997) 9月26日

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 加茂 卓子

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(74) 代理人 弁理士 釜田 淳爾 (外2名)

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高電圧、高エネルギー密度でかつ充放電を繰り返した時のリチウムのデンドライド発生が極めて少ない非水系二次電池を提供すること。

【解決手段】 一般式 (1) ~ (3) :

$$A_a S \quad (1)$$

$$B_b D_{(1-b)} S_y \quad (2)$$

$$E_e G_g J_{(1-e-g)} M_m S_z \quad (3)$$

(式中、AはCu、AgまたはAuであり、 $0.4 \leq a \leq 5$ であり、BおよびDは互いに異なっておりCu、Ag、Au、Zn、Al、WおよびLiからなる群から選択され、 $0.001 \leq b \leq 0.999$ 、 $0 < y < 2$ であり、E、GおよびJは互いに異なっておりCu、Ag、Au、Zn、Al、W、LiおよびMgからなる群から選択され、MはCa、Sr、Na、K、Rb、O、F、Cl、BrまたはIであり、 $0.001 < e < 0.999$ 、 $0.001 < g < 0.999$ 、 $0 \leq m \leq 0.2$ であり、 $0 < z < 2(1+m)$ である)のいずれかで表わされる化合物を負極活物質として使用した非水系二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1) :

$A_a S$ (1)

(式中、AはCu、AgまたはAuであり、 $0.4 \leq a \leq 5$ である)で表わされる化合物を負極活物質として使用した非水系二次電池。

【請求項 2】 一般式 (2) :

$B_b D_{(1-b)} S_y$ (2)

(式中、BおよびDは互いに異なりCu、Ag、Au、Zn、Al、WおよびLiからなる群から選択され、 $0.001 \leq b \leq 0.999$ 、 $0 < y < 2$ である)で表わされる化合物を負極活物質として使用した非水系二次電池。

【請求項 3】 一般式 (3) :

$E_e G_g J_{(1-e-g)} M_m S_z$ (3)

(式中、E、GおよびJは互いに異なりCu、Ag、Au、Zn、Al、W、LiおよびMgからなる群から選択され、MはCa、Sr、Na、K、Rb、O、F、Cl、BrまたはIであり、 $0.001 < e < 0.999$ 、 $0.001 < g < 0.999$ 、 $0 \leq m \leq 0.2$ であり、 $0 < z < 2(1+m)$ である)で表わされる化合物を負極活物質として使用した非水系二次電池。

【請求項 4】 一般式 (1) のAがAgである化合物、一般式 (2) のBがAgである化合物または一般式 (3) のEがAgである化合物を負極活物質として使用した請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の非水系二次電池。

【請求項 5】 請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の化合物を負極活物質として使用したエネルギー貯蔵素子。

【請求項 6】 請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の化合物を電気化学キャパシタ用電極材として使用した電気エネルギー貯蔵素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水系二次電池に関する。更に詳しくはアルカリ金属又はアルカリ土類金属イオンを吸蔵放出可能な物質を負極の活物質とする非水系二次電池に関するものであり、特に高電圧、高エネルギー密度でしかも充放電特性が優れるとともにサイクル寿命が長く信頼性の高い新規な二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】非水系二次電池には幾つかの種類があるが、正極および負極にリチウムイオンを旧蔵、放出する能力のある物質を用いるリチウムイオン二次電池が代表的である。近年携帯型の電子機器、通信機器等の著しい発展に伴い経済性と機器の小型軽量化の観点から、再充放電可能でかつ高エネルギー密度の二次電池が求められている。この種の電池の負極を構成する負極活物質として金属リチウムを単独で用いた場合、電位がもっとも卑であるため、電池とした時の出力電圧やエネルギー密度

は最も高くなる。しかしながら、充放電に伴い負極上にリチウムのデンドライドが生成するために充放電による劣化が大きくサイクル寿命が短いという問題や、内部短絡の危険性が高いという問題があった。この問題を解決するため負極活物質としてリチウムとAl等他金属との合金を用いた例が数多く報告されてきたが、リチウムのデンドライドによる内部短絡の懸念を防ぐには至らなかった。その後、合金に代わるリチウムの吸蔵放出能のある材料の開発が行われ、炭素材料が見いだされ実用化された。しかし炭素材料はエネルギー密度に限界がある。

【0003】そこで高エネルギー密度材料として、これまでに様々な負極活物質が提案されてきた。その中に硫化物がある。例えば、特開平 07-235295 号公報では、周期表 14 族、15 族、In、Zn または Mg の酸化物または硫化物を少なくとも 1 種含む負極活物質が提案されている。また特開平 07-288123 号公報では、13 ~ 15 族原子から選ばれる二種以上の原子を含む、主として非晶質の酸化物およびカルコゲン化合物が提案されている。さらに特開平 8-203526 号公報では、2、13、14、15 族原子から選ばれる三種以上の原子を含む、主として非晶質のカルコゲン化合物および酸化物が提案されている。

【0004】米国特許第 4,009,052 号明細書では Ti、V、Zr、Nb、Hf、Ta の硫化物が、米国特許第 4,299,892 号明細書では Ti、V、Zr、Nb、Hf、Ta、Mo、W の硫化物が提案され、米国特許第 4,983,476 号明細書では遷移金属 (Ti、V、Cd、Nb、Cr、Mo、W、Fe、Ni) の硫化物が提案されている。Electrochim. Acta (1991), 36 (5-6), 935 P では Nb の硫化物が提案されている。しかしながら、これらの硫化物はいずれも Cu、Ag、Au を含むものではない。

【0005】Cu、Ag または Au を含む硫化物として、米国特許第 4,115,633 号明細書では、(Ag、Li または Cu) および (Ga または In) および硫黄を含有する物質が提案されている。また米国特許第 4,751,159 号明細書では、 $AgMo_6S_8$ が提案されている。Phys. Scr., T (1991), T39 (Proc. Gem. Conf. Condensed Matter Div. Eur. Phys. Soc., 11th, 1991), 9-20 では、 MPX_3 ($M=V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$; $X=S, Se$) で表されるリン含有層状化合物を固体電池に使用する例が提案されている。またドイツ特許公開第 286,465 号公報では、 $Mo_{0.55-1}TiS_2$ ($M:Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd$) が提案されている。しかしながら、Cu または Ag を含むこれらの硫化物も電位、容量の点でいまだ充分とはいえず、さらに優れた性能を有する材料の開発が切望されている。

【0006】一方、硫化物を電池系の負極としてではなく正極として使用することも提案されている。例えば、金属Liを負極とする電池系の正極として、欧州特許公開第178,396号公報では、 $M_a Fe_b S_2$ ($M = Co, Ni, Sn, Pb, Mn, Zn, Cd, Hg$ および/またはAg)が提案されており、*Mater. Res. Bull.* (1988), 23(9), 1261-71では MoS_2 や FeS_2 が提案されている。また、軽金属を負極とする電池系の正極として、ドイツ特許公開第233,893号公報で $MxMo_yS_z$ (M は、Cu, Zn, Ni, Co, Fe, Ag, Pbから選ばれる1以上の元素)が提案されている。しかしながら、これらの材料は元来正極に使用することを念頭に置いたものであり、しかも電位、容量の点でいまだ充分とはいえない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これらの従来技術の問題点を解決することを課題とした。すなわち本発明は、高電圧、高エネルギー密度でかつ充放電を繰り返した時のリチウムのデンドライド発生が極めて少ない非水系二次電池を提供することを解決すべき課題とした。また本発明は、Cu、AgまたはAuを含む硫化物の中でこれまでに負極活物質として検討されていない化合物を検討して、優れた負極材料を見出すことも解決すべき課題とした。さらに本発明は、優れた電気化学キャパシタ用電極材を使用した電気エネルギー貯蔵素子をはじめとするエネルギー貯蔵素子を提供することも解決すべき課題とした。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、Cu、AgまたはAuを含む特定の硫化物を負極活物質として利用すれば、低い電位で高い容量が得られることを見だし本発明に到達した。すなわち本発明は、一般式(1)：



(式中、AはCu、AgまたはAuであり、 $0.4 \leq a \leq 5$ である)で表わされる化合物を負極活物質として使用した非水系二次電池を提供する。

【0009】また本発明は、一般式(2)：



(式中、BおよびDは互いに異なりCu、Ag、Au、Zn、Al、WおよびLiからなる群から選択され、 $0.001 \leq b \leq 0.999$ 、 $0 < y < 2$ である)で表わされる化合物を負極活物質として使用した非水系二次電池を提供する。さらに本発明は、一般式(3)：



(式中、E、GおよびJは互いに異なりCu、Ag、Au、Zn、Al、W、LiおよびMgからなる群から選択され、MはCa、Sr、Na、K、Rb、O、F、Cl、BrまたはIであり、 $0.001 < e < 0.999$ 、 $0 < z < 2$ (1+m)である)で表わされる化合物を負極活物質として使用した非水系二次電池も提供する。

999、 $0.001 < g < 0.999$ 、 $0 \leq m \leq 0.2$ であり、 $0 < z < 2$ (1+m)である)で表わされる化合物を負極活物質として使用した非水系二次電池も提供する。

【0010】上記の負極活物質の中でも、一般式(1)のAがAgである化合物、一般式(2)のBがAgである化合物、および一般式(3)のEがAgである化合物が好ましい。また本発明は、上記一般式(1)～(3)で表される化合物を負極活物質として使用したエネルギー貯蔵素子を提供する。さらに本発明は、上記一般式(1)～(3)で表される化合物を電気化学キャパシタ用電極材として使用した電気エネルギー貯蔵素子も提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明は、非水系二次電池の負極活物質または電気エネルギー貯蔵素子の電気化学キャパシタ用電極材として、上記一般式(1)～(3)で表される硫化物を使用する点に特徴がある。

【0012】一般式(1)は、Cu、AgまたはAuを含む二元素系の硫化物である。一般式(1)のAはCu、AgおよびAuの中から選択されるが、AgまたはCuであるのが好ましく、Agがより好ましい。また、一般式(1)のaの範囲は $0.4 \leq a \leq 5$ であるが、 $0.6 \leq a \leq 2$ であるのが好ましい。一般式(1)で表される化合物の具体例として、 CuS 、 Ag_2S 、 $3Ag_2S \cdot Ag_2S_3$ 、 Cu_2S 、 AuS 、 AuS_2 などを挙げるができる。

【0013】一般式(2)は三元素系の硫化物である。一般式(2)のBおよびDはそれぞれ独立にCu、Ag、Au、Zn、Al、WおよびLiからなる群から選択される。BまたはDの少なくとも一方は、Cu、Ag、Auのいずれかであるのが好ましく、CuまたはAgであるのがより好ましく、Agであるのがさらにより好ましい。また、一般式(2)のbの範囲は $0.001 \leq b \leq 0.999$ であり、本発明の所期の効果を発揮するように適宜値を選択することができる。yの範囲は $0 < y < 2$ であり、 $0 < y < 1$ であるのが好ましい。一般式(2)で表される化合物の具体例として、 $Ag_{0.09}Zn_{0.91}S_{0.95}$ 、 $Ag_{0.5}Zn_{0.5}S_{0.75}$ 、 $Ag_{0.9}Al_{0.1}S_{0.6}$ 、 $Zn_{0.91}Cu_{0.09}S_{0.955}$ 、 $Ag_{0.9}Zn_{0.1}S_{0.55}$ 、 $Li_{0.5}Ag_{0.5}S_{0.25}$ 、 $Li_{0.5}Au_{0.5}S_{0.25}$ 、 $Li_{0.5}Cu_{0.5}S_{0.25}$ 、 $Li_{0.67}Cu_{0.33}S_{0.67}$ などを挙げるができる。

【0014】一般式(3)は四元素系および五元素系の硫化物である。一般式(3)のE、GおよびJはそれぞれ独立にCu、Ag、Au、Zn、Al、W、LiおよびMgからなる群から選択される。E、GおよびJには、Cu、AgおよびAuの中の少なくとも1つが含まれているのが好ましく、CuまたはAgの少なくとも一方が含まれているのがより好ましく、Agが含まれてい

るのがさらにより好ましい。一般式(3)のeおよびgの範囲は、 $0.001 < e < 0.999$ 、 $0.001 < g < 0.999$ であり、それぞれ本発明の所期の効果を發揮しうるように適宜値を選択することができる。一般式(3)のMは、Ca、Sr、Na、K、Rb、O、F、Cl、BrまたはIであり、中でもSr、O、F、Clであるのが好ましく、特にO、Clが好ましい。mの範囲は $0 \leq m \leq 0.2$ であり、 $m=0$ である場合にはE、G、JおよびSからなる四元素系の硫化物になる。一般式(3)のzの範囲は、 $0 < z < 2(1+m)$ である。好ましいzの範囲は $0 < z < 1.5(1+m)$ であり、特に好ましくは $0.2(1+m) < z < (1+m)$ である。一般式(3)で表される化合物の具体例として、 $Ag_{0.09}Zn_{0.901}Mg_{0.009}S_{0.94}$ 、 $Ag_{0.083}Zn_{0.834}Mg_{0.083}S_{0.92}$ 、 $Ag_{0.901}Al_{0.09}Mg_{0.009}S_{0.5945}$ 、 $Ag_{0.834}Al_{0.083}Mg_{0.083}S_{0.6245}$ 、 $Ag_{0.901}Al_{0.09}Mg_{0.009}S_{0.5945}$ 、 $O_{0.2}$ 、 $Ag_{0.901}Al_{0.09}Mg_{0.009}S_{0.5945}$ 、 $Cl_{0.2}$ 、 $Ag_{0.09}Zn_{0.901}Mg_{0.009}S_{0.94}$ 、 $O_{0.2}$ 、 $Ag_{0.09}Zn_{0.901}Mg_{0.009}S_{0.94}Cl_{0.2}$ などを挙げることができる。

【0015】一般式(1)～(3)で表される化合物の製造方法は特に制限されない。したがって、硫化銀のように市販品があればそれを用いてもよく、当業者に公知の方法のいずれかを用いて調製してもよい。一般式

(1)～(3)で表される化合物の製造方法の具体例として、目的化合物を構成する金属元素を含む溶液に硫化水素等を導入して、生成する沈殿を不活性ガス雰囲気、還元ガス雰囲気または真空中で加熱乾燥し、必要に応じて焼結させる方法を挙げることができる。また、一般式(2)または(3)で表される三元素系以上の硫化物については、複数種の硫化物を混合して焼成させることによって調製することもできる。例えば、硫化銀と硫化亜鉛の混合物を焼成することによって、AuおよびZnを含む三元素系の硫化物を調製することができる。

【0016】一般式(1)～(3)で表される化合物の状態は特に制限されない。したがって、結晶構造を有するものであってもよいし、非晶質状態にあるものであってもよい。また、上記製造方法にしたがって調製した化合物をそのまま負極活物質として用いてもよいし、必要に応じて加工を施した後に負極活物質として用いてもよい。加工を施す場合には、解砕、粉碎、造粒および成形加工などを必要に応じて適宜組み合わせて行うことができる。粒径は特に限定されるものではないが、一般に平均粒径が $0.01 \sim 50 \mu m$ の範囲内、好ましくは $0.1 \sim 50 \mu m$ の範囲内になるようにする。また、粒径分布もこれらの範囲内にあるものが好ましい。また、リチウムもしくはリチウムを含有する物質との電気化学的反応により、リチウムイオンを吸蔵させてリチウムを含有する材料にし、これを負極活物質として用いることもで

きる。

【0017】これらの負極活物質を用いて、本発明の非水系二次電池またはエネルギー貯蔵素子の電極を製造する。電極の製造方法は特に制限されない。例えば、負極活物質に結着材、溶媒等を加えてスラリー状にし、銅箔などの集電体の基板に塗布して乾燥することによって電極を製造することができる。また、該電極材料をそのままロール成形、圧縮成形等の方法で電極の形状に成形することもできる。

【0018】電極の製造に使用する結着材は、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安定な材料であれば特にその種類は制限されない。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セルロース等の樹脂系高分子；スチレン・ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子；スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物；スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子；シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン（炭素数2～12）共重合体等の軟質樹脂状高分子；ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子を例示することができる。

【0019】また、結着材として、特にリチウムイオンなどのアルカリ金属イオン伝導性を有する高分子組成物を使用することもできる。そのようなイオン伝導性を有する高分子としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物、ポリエーテルの架橋高分子化合物、ポリエピクロルヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリビニリデンカーボネート、ポリアクリロニトリル等の高分子化合物に、リチウム塩またはリチウムを主体とするアルカリ金属塩を複合させた系、あるいはこれにプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の高い誘電率を有する有機化合物を配合した系を用いることができる。これらの材料は組み合わせて使用してもよい。

【0020】負極活物質と上記の結着材との混合形式としては、各種の形態をとることができる。即ち、両者の粒子が混合した形態、繊維状の結着材が負極活物質の粒子に絡み合う形で混合した形態、または結着材の層が粒子表面に付着した形態などが挙げられる。負極活物質の粉体に対する上記結着材の混合割合は、負極活物質に対して好ましくは0.1～30重量%、より好ましくは0.5～10重量%である。30重量%を超える量の結着材を添加すると電極の内部抵抗が大きくなる傾向にあ

り、逆に0.1重量%未満の量の結着材では集電体と負極活物質の結着性が劣る傾向にある。

【0021】また、負極活物質と結着材との混合に際して、導電材を併せて混合してもよい。使用する導電材の種類は特に制限されないため、金属であっても非金属であってもよい。金属の導電材としては、CuやNiなどの金属元素から構成される材料を挙げることができる。また、非金属の導電材としては、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどの炭素材料を挙げることができる。導電材の平均粒径は1 μ m以下であるのが好ましい。

【0022】また、導電材の混合割合は、負極活物質に対して好ましくは0.1~30重量%、より好ましくは0.5~15重量%にする。導電材の混合割合を30重量%以下にすることによって単位体積あたりの電極の充放電容量を比較的高くすることができる。また、導電材の混合割合を0.1重量%以上にすることによって導電材同士の導電パスを電極内に十分に形成することができる。

【0023】少なくとも負極活物質と結着材を含む上記混合物は、電極の使用目的に応じて集電体上に適用してもよい。適用する集電体の形状は特に制限されず、負極の使用態様などに応じて適宜決定することができる。例えば、円柱状、板状、コイル状の集電体を使用することができる。集電体の材質は、金属であっても炭素であっても構わない。集電体への適用は、当業者に公知の手段によって行うことができる。混合物がスラリー状である場合は、例えばダイコーターやドクターブレードなどを用いて集電体上に塗布することができる。また、混合物がペースト状である場合は、ローラーコーティングなどによって集電体上に塗布することができる。溶媒を使用している場合は乾燥して溶媒を除去することによって、電極を作製することができる。

【0024】このようにして作製した電極は、非水系二次電池やエネルギー貯蔵素子に使用することができる。この電極を負極として用いた非水系二次電池の構成および製法は、特に限定されず通常採用されている態様の中から適宜選択することができる。非水系二次電池は、少なくとも負極、正極および電解質を構成要素として含み、さらに必要に応じてセパレータ、ガスケット、封口板、セルケースなどを用いることができる。その製法は、例えばセル床板上に本発明の電極を乗せ、その上に電解液とセパレータを設け、さらに負極と対向するように正極を乗せて、ガスケット、封口板と共にかしめて二次電池にすることができる。二次電池の形状は特に制限されず、筒型、角型、コイン型等にすることができる。このため、例えば帯状の正極と負極をセパレーターを介して渦巻き状にした構造や、正極と負極をセパレーターを介して積層した構造等を採用することができる。

【0025】本発明の非水系二次電池に用いる正極材料

は特に制限されず、従来から知られている二次電池の正極材料の中から適宜選択して使用することができる。具体的には、 LiFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 およびこれらの非定比化合物、 MnO_2 、 TiS_2 、 FeS_2 、 Nb_3S_4 、 Mo_3S_4 、 CoS_2 、 V_2O_5 、 P_2O_5 、 CrO_3 、 V_3O_3 、 TeO_2 、 GeO_2 等を用いることができる。

【0026】非水系二次電池に使用する電解液は、有機溶剤に電解質を溶解したものであれば、特に限定されるものではなく、従来から知られている電解液のいずれも使用することができる。有機溶剤としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等のエステル類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、置換テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ピランおよびその誘導体、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン等のエーテル類；3-メチル-2-オキサゾリジノン等の3置換-2-オキサゾリジノン類；スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル等が挙げられ、これらを単独もしくは2種類以上混合して使用することができる。

【0027】非水電解液を構成する電解質は、使用する溶媒中において高解離度でイオン解離する化合物の中から選択するのが好ましい。具体的な電解質としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 CF_3COOLi 、 LiAlCl_4 等を例示することができる。電解質は一種のみを単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。電解質の濃度は0.5~2.0M程度にするのが好ましい。

【0028】また、本発明の非水系二次電池には、リチウムイオン等のアルカリ金属イオンの導電体である固体電解質を用いることもできる。例えば、過塩素酸リチウム-ポリエチレンオキシドなどの高分子固体電解質や、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ などの無機固体電解質などを使用することができる。

【0029】本発明の二次電池を構成するセパレータは、正極と負極が物理的に接触しないように分離するものであり、イオン透過性が高く、電気抵抗が低いものであるのが好ましい。セパレータは電解液に対して安定で保液性が優れた材料の中から選択するのが好ましい。具体的には、ポリオレフィン系樹脂の不織布や多孔性フィルムなどを使用して、上記電解液を含浸させることができる。

【0030】一般式(1)~(3)で表される負極活物質を負極とする非水系二次電池は、高電圧、高エネルギー密度でかつ充放電を繰り返した時のリチウムのデンドライド発生が極めて少ない。また、特に低い電位で高い容量を示し、体積容量が極めて大きいという特徴を有する。このような特徴は、従来公知の硫化物電極であるA

gMo₆S₈ やTiS₂ に比べても際立っており、本発明の効果は顕著である。したがって、本発明の非水系二次電池は様々な用途に有効に利用することが期待され、産業状の利用性も高い。特に、小型ビデオカメラ、ノートパソコン、携帯電話などの携帯用電子通信機器や電気自動車の電源など小型軽量化が求められている分野に使用すれば有用である。

【0031】また、本発明の非水系二次電池は、エネルギー貯蔵の手段として有効に利用することもできる。例えば、夜間や週末などの余剰電力の貯蔵、太陽光発電エネルギーや風力発電エネルギーのように間欠的に生み出されるエネルギーの貯蔵に効果的に利用することができる。また、上記一般式(1)～(3)で表される化合物を電気化学キャパシタ用電極として使用することによって、電気エネルギー貯蔵素子として利用することもできる。

【0032】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下に示す材料、使用量、割合、操作等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。

【0033】(実施例1) 負極活物質として純度99.9%のAg₂S(和光純薬製)を自動乳鉢にて粒径が10μm以下になるまで粉碎整粒し、これに導電材としてグラファイト、結着材としてテフロンを混合して負極合剤とした。混合割合は、Ag₂S:グラファイト:テフロン=80:12:8(重量比)とした。この負極合剤を、3ton/cm²で直径10mm、厚さ0.5mmのペレットに成型した後、110℃の減圧乾燥機内で24時間乾燥して負極とした。

【0034】製造した負極の性能を評価するために、図1に示すコイン型セルを作製した。図1において1は負極端子を兼ねるケースであり、外側片面をNiめっきし

たステンレス鋼板を絞り加工したものである。2は負極であり、負極ケース1に接着され電氣的に接続されている。5は外側片面をNiめっきしたステンレス鋼製の対極ケースであり、対極端子を兼ねている。4は対極として用いたリチウム金属箔であり、対極ケース5に接着され電氣的に接続されている。3はポリプロピレンを主体とするガスケットであり負極ケース1と対極ケース5の間に介在し、負極とリチウム対極の間の電氣的絶縁性を保つと同時に対極ケース開口縁が内側に折り曲げられ、かしめられることによって電池内容物を密封、封止している。6はポリプロピレンの多孔質フィルムからなるセパレーターで電解液に浸漬されている。電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを容量比1:1の比率で混合した溶媒に過塩素酸リチウムを1.0mol/Lの割合で溶解させたものを用いた。電池の大きさは外径20mm、厚さ2.5mmとした。

【0035】作製したコイン型セルを用いて充放電試験を行った。すなわち、電流密度0.16mA/cm²で極間電位差が0Vになるまでドープを行い、電流密度0.32mA/cm²で極間電位差が1.5Vになるまで脱ドープを行った。この条件で充放電サイクル試験を行ったときの2サイクル目の放電容量を測定して、負極活物質1gあたりの容量(mAh)および負極活物質1ccあたりの容量(mAh)として記録した。また、平均電位も記録した。

【0036】(比較例1) 比較のために、負極活物質としてAg₂Sの代わりにグラファイトを使用して実施例1と同様にしてコイン型セルを作成して充放電試験を行った。

【0037】実施例1および比較例1の充放電試験の結果を以下の表に示す。また、2サイクル目の充放電特性図を図2および図3に示す。

【表1】

	負極活物質	平均電位 (V)	容 量	
			(mAh/g)	(mAh/cc)
実施例1	Ag ₂ S	0.26	330	2416
比較例1	グラファイト	0.17	365	825

【0038】(実施例2) 硫化銀粉末(和光純薬製)112gと純度99.9%の硫化亜鉛(添川理化学製)9.7gをめのう乳鉢上で粉碎し、窒素中830℃で焼成し、負極活物質である複合硫化物Ag_{0.09}Zn_{0.91}S_{0.95}を得た。この複合硫化物を乳鉢にて粉碎後10μm以下にふるい分け、これに導電材として黒鉛とカーボンブラックを2対1の比率で混合した粉体を加えて混合した後、さらに結着材としてテフロンを加え混合することによって負極合剤を調製した。混合割合は、Ag_{0.09}Zn_{0.91}S_{0.95}:導電材:テフロン=80:12:8(重

量比)とした。この負極合剤を、3ton/cm²で直径10mm、厚さ0.5mmのペレットに成型した後、110℃の減圧乾燥機内で24時間乾燥して負極とした。製造した負極の性能を評価するために、実施例1と同様に図1に示すコイン型セルを作製した。ただし、電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを容量比1:3の比率で混合した溶媒に6フッ化リチウムを1.0mol/Lの割合で溶解させたものを使用した。作製したコイン型セルを用いて、実施例1と同様に充放電試験を行って平均電位と容量を測定した。

【0039】（実施例3）負極活物質として、実施例2の複合硫化物の代わりに、硫化銀粉末と硫化亜鉛の混合比を変えて粉碎後に窒素中800℃で焼成することによって調製した $Ag_{0.5}Zn_{0.5}S_{0.75}$ を使用して、実施例2と同様にコイン型セルを作製して充放電試験を行った。

【0040】（実施例4）硫化銀粉末（和光純薬製）6.2g、純度99.9%の硫化亜鉛（添川理化学製）48.7g、および純度99.9%の MgO （和光純薬製）0.6gをめのう乳鉢上で粉碎し、窒素中830℃
10 で焼成することによって調製した $Ag_{0.09}Zn_{0.901}Mg_{0.009}S_{0.94}$ を負極活物質として使用して、実施例2と同様にコイン型セルを作製して充放電試験を行った。

【0041】（実施例5）実施例4の硫化銀粉末、硫化亜鉛および MgO の混合比を変えて $Ag_{0.083}Zn_{0.834}Mg_{0.083}S_{0.92}$ を調製し、これを負極活物質として使用して実施例2と同様にコイン型セルを作製して充放電試験を行った。

【0042】（実施例6）硫化銀粉末（和光純薬製）74.3gと純度99.9%の硫化アルミニウム（添川理
20 化学製）5gをめのう乳鉢上で粉碎し、アルゴン中700℃で焼成することによって $Ag_{0.9}Al_{0.1}S_{0.6}$ を調製した。これを負極活物質として使用して実施例2と同様にコイン型セルを作製して充放電試験を行った。

【0043】（実施例7）純度99.9%の硫化亜鉛粉末（添川理化学製）9.74gと純度99%の硫化銅（高純度化学研究所製）0.8gをめのう乳鉢上で粉碎し、窒素中250℃で焼成することによって $Zn_{0.91}Cu_{0.09}S_{0.955}$ を調製した。これを負極活物質として使用して実施例2と同様にコイン型セルを作製して充放電試験を行った。

【0044】（実施例8） Ag_2S を負極活物質として使用して実施例2と同様にコイン型セルを作製して充放電試験を行った。

【0045】（実施例9） CuS を負極活物質として使用して実施例2と同様にコイン型セルを作製して充放電試験を行った。

【0046】（比較例2）比較のため、黒鉛とカーボンブラックを2対1の比率で混合した粉体を負極活物質として使用して実施例2と同様にコイン型セルを作製して充放電試験を行った。

【0047】（比較例3）比較のため、グラファイトを負極活物質として使用して実施例2と同様にコイン型セルを作製して充放電試験を行った。

【0048】実施例2～7および比較例2～3の充放電試験の結果を以下の表に示す。

【表2】

	負極活物質	平均電位 (V)	容 量 (mAh/g) (mAh/cc)
実施例2	$Ag_{0.09}Zn_{0.901}S_{0.94}$	0.60	366 1607
実施例3	$Ag_{0.5}Zn_{0.5}S_{0.75}$	0.40	339 1936
実施例4	$Ag_{0.09}Zn_{0.901}Mg_{0.009}S_{0.94}$	0.52	387 1695
実施例5	$Ag_{0.083}Zn_{0.834}Mg_{0.083}S_{0.92}$	0.53	348 1483
実施例6	$Ag_{0.9}Al_{0.1}S_{0.6}$	0.27	345 2343
実施例7	$Zn_{0.91}Cu_{0.09}S_{0.955}$	0.70	280 1190
実施例8	Ag_2S	0.26	248 1815
実施例9	CuS	0.85	55 308
比較例2	黒鉛およびカーボンブラック(2:1)	0.17	260 564
比較例3	グラファイト	0.17	360 814

【0049】

【発明の効果】本発明の非水系二次電池は、低い電位で比較例に比べて高い容量を示す。特に本発明の非水系二次電池は、体積容量が極めて大きいという特徴を有している。したがって、 $LiCoO_4$ や $LiMnO_4$ などの正極と組み合わせて本発明の非水系二次電池を作製すれば、4V級の高容量を達成しうるものと期待される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水系二次電池の構造例である。

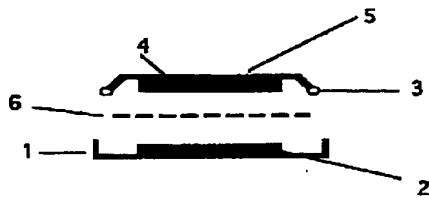
【図2】実施例1の非水系二次電池の充放電特性図である。

【図3】比較例1の非水系二次電池の充放電特性図である。

【符号の説明】

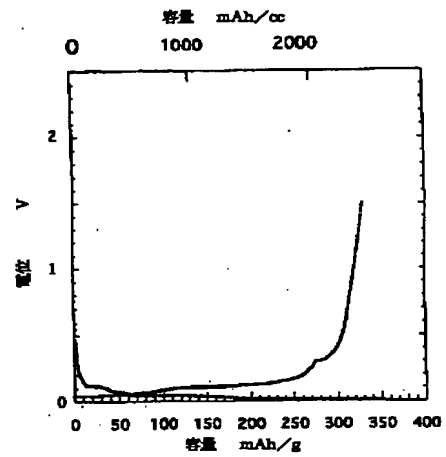
- 1 負極ケース
- 2 負極
- 3 ガスケット

【図1】



- 4 対極
- 5 対極ケース
- 6 セパレーター

【図2】



【図3】

